ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

DES INDICES DE RÉFRACTION

ET DE

LEURS APPLICATIONS A LA CHIMIE ET A LA PHARMACIE.

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS,

le mardi 4 août 1863,

pour obtenir le titre de pharmacien de première classe,

PAR CH. TORCHON.



PARIS.
E. THUNOT ET Cᵉ, IMPRIMEURS DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE,
RUE RACINE, 26, PRÈS DE L'ODÉON.
1863

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

DES INDICES DE RÉFRACTION

ET DE

LEURS APPLICATIONS A LA CHIMIE ET A LA PHARMACIE.

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS,

le mardi 4 août 1863,

pour obtenir le titre de pharmacien de première classe,

PAR CH. TORCHON.

PARIS.
E. THUNOT ET Ce, IMPRIMEURS DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE,
RUE RACINE, 26, PRÈS DE L'ODÉON.

1863

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE.

ADMINISTRATEURS.

MM. Bussy, Directeur.
Guibourt, Secrétaire, Agent comptable.
Berthelot, Professeur titulaire.

PROFESSEUR HONORAIRE.

M. Caventou.

PROFESSEURS.

MM. Bussy	Chimie inorganique
Berthelot	Chimie organique.
Lecanu, Chevallier	Pharmacie.
Guibourt	Histoire naturelle des médicaments.
Chatin	Botanique.
Valenciennes	Zoologie.
Gaultier de Claubry	Toxicologie.
Buignet	Physique.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE.

MM. Regnauld.
Bouchardat.

AGRÉGÉS EN EXERCICE.

MM. Figuier.
Reveil.
Lutz.
L. Soubeiran.

MM. Riche.
Bouis.
Grassi.

Nota. *L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

A MON GRAND-PÈRE,

M. L. FRÈRE,

PHARMACIEN, CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR.

Qu'il me soit permis, avant d'entrer en matière, de remercier M. Bussy, le Directeur de cette École, et M. Buignet, notre Professeur de physique, de l'extrême bienveillance qu'ils ont bien voulu me témoigner pendant le cours de mes études à l'École de pharmacie. Je suis heureux de pouvoir leur dire combien je suis reconnaissant des encouragements et des bons conseils qu'ils n'ont cessé de me prodiguer pour l'accomplissement de ce travail.

DIVISION DU SUJET.

I

Historique.

II

Recherches sur les indices de réfraction.

1° MANIÈRE D'OPÉRER DANS LA DÉTERMINATION DES INDICES.

2° DE L'INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LES INDICES DE RÉFRACTION.

III

Applications des indices de réfraction à la chimie et à la pharmacie.

DES INDICES DE RÉFRACTION

ET

DE LEURS APPLICATIONS A LA CHIMIE

ET A LA PHARMACIE.



I

Historique.

La réfraction est la déviation qu'éprouvent les rayons lumineux quand ils passent obliquement d'un milieu dans un autre.

La réfraction est soumise aux deux lois suivantes :

1° Le plan de réfraction coïncide toujours avec le plan d'incidence;

2° Le sinus de l'angle d'incidence et le sinus de l'angle de réfraction sont toujours dans un rapport constant pour deux mêmes milieux.

Le phénomène de la réfraction et la première des lois qui le régissent étaient connus des anciens ; mais la loi relative à la constance des sinus d'incidence et d'émergence fut découverte par Descartes qui y fut conduit par des considérations purement théoriques. Ce physicien fit connaître cette loi et les expériences qui la confirment dans sa *Dioptrique*

publiée en 1657. Cependant beaucoup de savants étrangers attribuèrent l'honneur de cette découverte au géomètre hollandais Willebrod Suellius, mort en 1626. Mais Suellius n'ayant pas rendu public son travail sur la réfraction, et son manuscrit n'ayant été publié qu'après la *Doptrique*, c'est à juste titre que cette loi porte le nom des Descartes.

En astronomie, on entend par réfraction, l'élévation angulaire apparente des corps célestes au-dessus de leurs positions vraies, parce que cette élévation provient de la réfraction éprouvée par les rayons lumineux quand ils traversent l'atmosphère terrestre.

L'existence de la réfraction astronomique fut constatée par les astronomes de l'école d'Alexandrie, mais ils n'en connaissaient ni la valeur exacte ni les lois. Ptolomée, dans son *Optique*, remarque que, par la réfraction, les étoiles semblent relevées par le zénith, et que cette élévation est d'autant plus considérable que les astres sont davantage vers l'horizon. Mais c'est Walter qui le premier, vers 1515, chercha à évaluer les effets de la réfraction près de l'horizon. Bientôt après, sur la fin du XVIe siècle, Ticho-Brahé construisit une table de réfraction d'après ses propres observations. Ce dernier estimait la réfraction horizontale à 34′, ce qui est peu éloigné de la vérité, car elle est en réalité de 33′ 46″. Mais il supposait que cette réfraction s'évanouissait à la hauteur de 45°, bien qu'elle soit encore de 58″.

Le rapport des sinus d'incidence et d'émergence étant constant pour deux mêmes milieux, on nomme ce rapport indice de réfraction.

On établit généralement l'indice de réfraction d'une substance en observant la déviation d'un rayon lumineux qui passe de l'air dans cette substance. L'indice est dit absolu,

lorsque l'on fait passer un rayon lumineux du vide dans la substance.

On appelle *puissance réfractive* d'un corps, le carré de son indice de réfraction moins l'unité ou n^2-1. Cette formule se lie à l'explication du phénomène de la réfraction dans le système de l'émission et dans celui des ondulations. La puissance réfractive est dite relative ou absolue, selon que l'indice de réfraction a été déterminé en faisant passer le rayon lumineux d'une substance dans une autre, ou du vide dans une substance n_a^2-1 étant la puissance réfractive absolue de A et n_b^2-1, celle de B, on peut avoir la puissance réfractive relative de A par rapport à B au moyen de la formule

$$\frac{n^2_a - 1}{n^2_b - 1}.$$

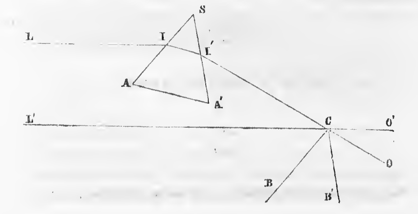
Le *pouvoir réfringent* d'un corps est le quotient de sa puissance réfractive par sa densité ou $\frac{n^2 - 1}{d}$. Connaissant les pouvoirs réfringents absolus de A et de B, pour avoir celui de A par rapport à B, il suffit de diviser le premier par le second, ce qui est représenté par le rapport

$$\frac{\frac{n^2_a - 1}{d_a}}{\frac{n^2_b - 1}{d_d}}.$$

Lorsqu'une substance se dilate, son indice de réfraction change, mais son pouvoir réfringent reste constamment le même, à cette condition, cependant, que la substance ne passera pas à l'état gazeux ; car alors, selon MM. Arago,

Petit et Dulong, le pouvoir réfringent devient beaucoup moins fort.

Déviation minimum. Si par une ouverture pratiquée dans le volet d'une chambre obscure on fait passer un pinceau de lumière, on remarque qu'il va suivant une ligne droite se projeter en un point A. Mais si l'on vient à placer nn prisme vertical entre l'ouverture du volet et l'écran, le rayon lumineux est dévié vers la base du prisme, et va se projeter à une certaine distance du point A. Si alors on tourne peu à peu le prisme de telle façon que l'angle d'incidence diminue, on observe que le point lumineux se rapproche du point A. A un certain moment, si l'on continue à tourner le prisme dans le même sens, le disque lumineux rétrogradera en s'éloignant du point A. Il existe donc une déviation plus petite que toute autre ; et par le calcul, on prouve que cette déviation minimum a lieu lorsque les angles d'incidence et d'émergence sont égaux ou, ce qui revient au même, quand le rayon II′ fait un triangle isocèle ISI′ avec les côtés du prisme, ou enfin quand l'angle de réfraction est $\frac{g}{2}$, g étant



l'angle réfringent du prisme. En effet, le triangle SII′ étant isocèle, $\frac{g}{2}$ est complément de SII′ lequel est lui-même complément de l'angle de réfraction correspondant. Par conséquent, si l'on désigne par d l'angle de déviation minimum, par a l'angle d'incidence et par g l'angle réfringent du prisme, on trouve

$$d = 2a - g.$$

En effet, menant par le point c les lignes CB et CB′ parallèles à SA et SA′ on a

$$d = 180 - \text{L'CB} - g - \text{B'CO};$$

mais

$$\text{B'CO} = \text{L'CB} = \text{LIA} = 90 - a,$$

$$d = 180 - 180 + 2a - g,$$

ou

$$d = 2a - g;$$

d'où l'on tire

$$a = \frac{d + g}{2}.$$

En représentant par n l'indice de réfraction d'une substance on a

$$n = \frac{\sin a}{\sin b}.$$

Mais comme dans la position de déviation minimum on se

trouve avoir

$$a = \frac{d+g}{2} \qquad \text{et} \qquad b = \frac{g}{2},$$

il suffit de remplacer sin a et sin b par leurs valeurs, et l'on a

$$n = \frac{\sin \frac{d+g}{2}}{\sin \frac{g}{2}}.$$

Cette formule est très-importante, car elle permet de déterminer les indices de réfraction par la simple observation de la déviation minimum, l'angle réfringent du prisme étant connu.

Recherche des indices de réfraction. On doit à Newton un procédé extrêmement simple pour mesurer les indices de réfraction. Quand il s'agit d'un corps solide transparent, on le taille en forme de prisme dont on mesure l'angle réfringent au moyen du goniomètre, puis on fait traverser ce prisme par un rayon lumineux et l'on mesure l'angle de déviation minimum sur un limbe gradué ; on possède alors toutes les données nécessaires pour établir l'indice au moyen de la formule

$$n = \frac{\sin \frac{d+g}{2}}{\sin \frac{g}{2}}.$$

Lorsqu'on veut chercher l'indice de réfraction d'un liquide ou d'un gaz, on introduit le fluide dans un prisme de

verre creux terminé par des faces parallèles, et l'on procède comme pour les solides.

Pour établir l'indice de réfraction d'un corps opaque, Wollaston a indiqué un procédé basé sur la détermination de l'angle-limite.

On peut encore, pour arriver à ce but, mettre à profit la découverte de Brewster. Ce savant a trouvé que lorsqu'une substance réfléchit un rayon de lumière sous son angle de polarisation, le rayon réfléchi est perpendiculaire au rayon réfracté. On prouve alors par le calcul que l'indice de réfraction de cette substance est égal à la tangente de l'angle du rayon incident avec la normale; ce qu'on exprime par la formule

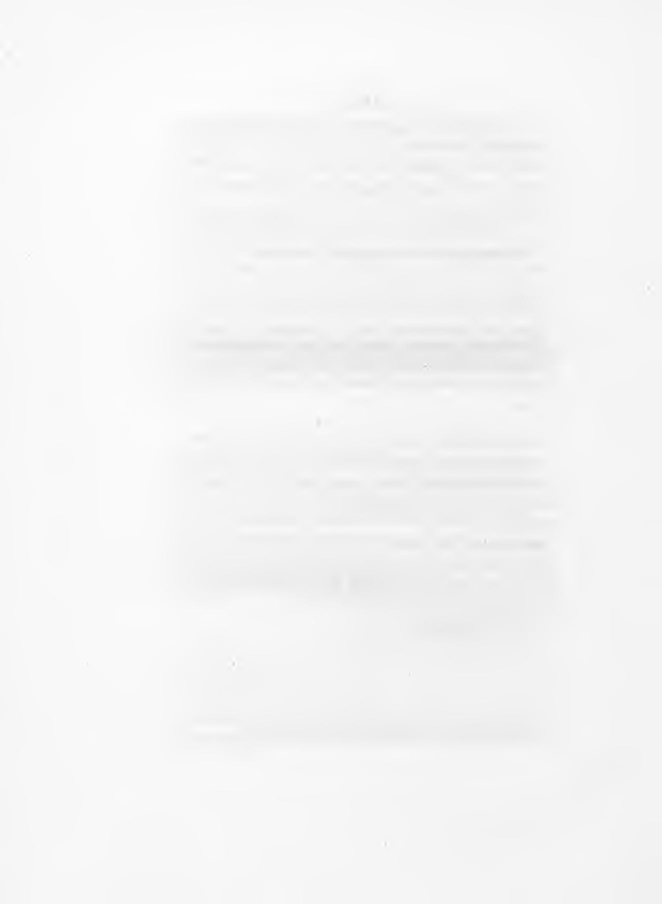
$$\mathrm{tg}\, i = n.$$

Par conséquent n est aussi égal à la cotangente de l'angle compris entre le rayon lumineux et la surface réfléchissante.

Au moyen de cet ingénieux procédé, il suffit donc, pour déterminer l'indice de réfraction d'un corps opaque, de rechercher son angle de polarisation et d'appliquer la formule bien simple



$$\mathrm{tg}\, i = n.$$



II

Recherches sur les indices de réfraction.

1° MANIÈRE D'OPÉRER DANS LA DÉTERMINATION DES INDICES.

Plus de dix procédés, reposant sur divers principes, ont été imaginés pour la détermination des indices de réfraction. Parmi eux il en est un qui présente sur tous les autres l'avantage d'une grande simplicité et d'une exécution facile et rapide; je l'ai adopté pour mes recherches, c'est celui de la déviation minimum.

Dans ce procédé, comme je l'ai dit plus haut, deux indications sont nécessaires pour déterminer l'indice de réfraction : l'angle réfringent du prisme g et l'angle de déviation minimum d.

Avec un seul instrument, le goniomètre de Babinet, on peut en quelques instants obtenir ces deux valeurs. Ne décrivant ni l'appareil ni le moyen de déterminer l'angle réfringent, je vais seulement tracer la marche à suivre pour arriver à la valeur de d.

1° Le collimateur étant en face d'une source lumineuse, placer la lunette du goniomètre en regard de la mire et régler l'oculaire de façon à voir nettement la mire lumineuse et le fil qui doit alors la partager en son milieu. Noter le point du limbe auquel correspond le zéro du vernier.

2° Placer le prisme sur le disque mobile qui est au centre du cercle, en lui donnant une position telle que le rayon lumineux traverse les deux côtés de l'angle qu'on a mesuré.

3° Recevoir le spectre dans la lunette, et tout en le suivant avec cette lunette, faire mouvoir le disque sur lequel repose le prisme, de façon à diminuer l'inclinaison de la face d'incidence jusqu'à ce que le faisceau réfracté fasse le plus petit angle possible avec la direction de la mire. Noter le point du cercle gradué où s'arrête le zéro du vernier. La différence entre cette mesure et la précédente donne la valeur de l'angle de déviation minimum.

Toutes les conditions sont donc remplies pour appliquer la formule

$$n = \frac{\sin \frac{d+g}{2}}{\sin \frac{g}{2}}.$$

Avec la table de logarithmes on obtient la valeur des sinus par rapport aux angles.

Le spectre que l'on obtient dans la lunette est toujours très-large relativement au diamètre du réticule. Pour connaître d'une manière rigoureuse l'angle de déviation minimum de chaque substance, il est donc indispensable de choisir parmi ces bandes colorées un point de repère invariable et facile à trouver. La plupart des travaux qui ont été faits jusqu'à ce jour n'offrent rien de bien précis à cet égard. Les savants qui ont déterminé les indices de réfraction de quelques substances n'indiquent même pas, le plus souvent, à quel point du spectre ils s'arrêtaient ni à quelle température ils opéraient.

Dans mes premières recherces, j'ai pris comme point de repère le milieu de la bande verte, parce qu'elle occupe à peu près le milieu du spectre, et que ses limites extrêmes sont plus apparentes que celles des autres couleurs. De plus, pour exalter l'éclat de cette bande verte, je plaçais en avant du collimateur une épaisse lame de verre d'une couleur verte foncée. Toutes les nuances du spectre venaient encore apparaître dans la lunette, mais avec peu de vivacité, et la bande verte s'en détachait d'une manière nette et bien tranchée.

Ce procédé, assez exact en général, laissait à désirer, surtout lorsqu'il s'agissait de substances douées d'un pouvoir dispersif énergique, comme le sulfure de carbone, les huiles essentielles, le flint-glass, etc.

Je cherchai donc un procédé qui pût, dans tous les cas, me donner un point de repère rigoureux et invariable. Après quelques tâtonnements je parvins à obtenir facilement, avec le goniomètre de Babinet, la raie spectrale D du sodium. C'est cette raie que j'ai prise dès lors comme point de repère dans mes études sur les indices de réfraction.

Le procédé que j'emploie pour obtenir la raie D est d'une grande simplicité. Le collimateur du goniomètre étant placé en regard d'une source lumineuse quelconque, dans la flamme j'introduis à demeure une éponge de fils de fer très-minces, préalablement trempée dans une dissolution de soude caustique ou d'un sel de sodium. A l'instant, la raie D apparaît dans le spectre avec beaucoup d'éclat. On peut encore arriver au même résultat en employant une lampe à alcool, après avoir simplement fait dissoudre quelques fragments de sel marin dans le liquide qu'elle contient.

L'obtention facile de la raie D est un fait que je considère comme important, parce qu'il permet de déterminer avec

une haute précision les indices de réfraction des matières, même les plus dispersives, et surtout parce que, désormais, il ne sera plus permis de prendre un autre point de repère dans la détermination des indices. Tant qu'il n'y aura pas entente générale sur ce point, chacun, déterminant à son gré les indices de diverses substances, donnera des résultats qui pourront être vrais, mais qui ne seront pas comparables entre eux.

La précision que l'on peut atteindre en opérant comme je l'ai indiqué, est telle que les erreurs d'observation ne portent jamais que sur le quatrième chiffre des décimales, et ne dépassent pas deux ou trois dix-millièmes au plus. Cela étant, deux substances ayant des indices qui ne différeront que par le chiffre des millièmes, pourront cependant être facilement distinguées l'une de l'autre, et leur mélange, quand il aura lieu, sera de suite constaté.

2° DE L'INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LES INDICES DE RÉFRACTION.

Les indices de réfraction sont susceptibles de variations selon les conditions dans lesquelles on opère. L'expérience a confirmé à ce sujet ce que le simple raisonnement indiquait.

En effet, la réfraction étant la déviation d'un rayon lumineux qui passe d'un milieu dans un autre, il est de pur bon sens que si l'un des deux milieux vient à changer dans sa constitution, il ne sera plus, au point de vue physique, le même milieu qu'auparavant, et que la réfraction devra s'y manifester avec une intensité nouvelle.

Dans la recherche des indices de réfraction, on étudie la

déviation d'un pinceau de lumière qui passe de l'air dans une substance donnée. Si l'on vient à élever la température ou de la substance, ou de l'air, ou des deux, les corps se dilatant acquièrent de nouvelles propriétés physiques, et les milieux n'étant plus les mêmes, l'indice de réfraction change aussi.

La théorie et l'expérience ont fait savoir que pour une même substance l'indice de réfraction croît avec la densité. Si l'on veut prendre l'indice de réfraction d'un corps chauffé au-dessus de la température ambiante, on s'aperçoit que l'angle de déviation minimum augmente constamment jusqu'à ce qu'il y ait équilibre de température avec l'air. Aussi est-ce une précaution indispensable à prendre que de bien boucher le prisme lorsqu'on agit sur des substances très-volatiles comme l'éther ou le chloroforme, et d'attendre quelques instants avant de déterminer l'angle minimum. Autrement, le froid produit par l'évaporation est quelquefois assez considérable pour produire une légère erreur sur le résultat.

De ce qui précède il résulte qu'à côté des indices de réfraction, il faut noter aussi la température à laquelle a été faite l'expérience, car les variations dans la température atmosphérique suffisent pour changer sensiblement les indices. Ainsi l'essence d'amandes amères à 14° a pour indice 1.5350, lequel devient 1.5315 à 19°. Pour une différence de 5° on trouve donc dans les indices une différence de 0.0035.

Essence de térébenthine à 17°.	$n = 1.4699$
— — à 20°.	$n = 1.4673$
Différence pour trois degrés. .	$= 0.0026$

Il est à remarquer que la température a une influence

d'autant plus considérable sur les indices de réfraction des liquides que ces derniers sont plus volatils; et il n'y a là rien qui doive surprendre, puisqu'on sait que les liquides les plus volatils sont aussi ceux qui possèdent les coefficients de dilatation les plus élevés.

La discussion de la formule du pouvoir réfringent

$$P = \frac{n^2 - 1}{d}$$

conduit à ce résultat important :

Que l'indice de réfraction d'une substance quelconque doit devenir plus fort à mesure que sa densité augmente. Si l'on s'en rapporte aux expériences de MM. Dale et Gladstone, cette loi subirait une exception. L'eau, selon ces savants, ne présenterait pas son maximum d'indice lorsqu'elle est à son maximum de densité. Voici le résultat de leurs observations sur l'eau entre 0° et 9°.

Températures.	Indices.
0°	1.33374
1°	1.33374
2°	1.33374
3°	1.33374
4°	1.33367
6°.5	1.33356
9°	1.33342

La différence entre l'indice de l'eau à 4° et son indice à 0° est donc seulement de $\frac{7}{100000}$. Ne pourrait-on pas soupçonner quelque erreur d'observation d'autant plus admissible

qu'il paraît étrange qu'à 0°, 1° 2°, 3°, l'eau présente exactement le même indice? Et voulût-on prêter aux recherches de MM. Dale et Gladstone une précision mathématique, il est une légère cause d'erreur inhérente au procédé qu'ils ont employé.

Pour étudier les liquides à diverses températures, ils chauffaient en dessous, au moyen d'une lampe à alcool, le prisme qui les contenait; puis, la température voulue une fois obtenue dans le liquide, ils prenaient l'indice. Or, en chauffant de la sorte le prisme, il a dû se former des courants ascensionnels d'air chaud qui ont pu apporter quelque trouble dans les résultats. De plus, il ne suffit pas, lorsqu'on veut déterminer un indice de réfraction, de tenir compte seulement de la température de la substance, il faut encore prendre en considération la température de l'air ambiant. Il faut que l'atmosphère et le corps que l'on étudie soient dans un parfait équilibre de température. MM. Dale et Gladstone paraissent s'être préoccupés uniquement de la température de l'eau et n'avoir pas tenu compte des variations de densité de l'air qui pouvaient influer sur le résultat général de leurs expériences.

Je me crois donc autorisé à dire que, pour des expériences aussi délicates, la méthode de MM. Dale et Gladstone ne me paraît pas irréprochable, et à soutenir, jusqu'à preuve du contraire, que l'*indice de réfraction d'un corps croît à mesure que sa densité augmente.*

Enfin, si les résultats de ces deux savants étaient exacts, la loi de constance du pouvoir réfringent, vérifiée par Arago, Petit, Dulong et autres ne serait plus vraie, ou tout au moins subirait une fâcheuse exception.

Voulant examiner si les indices de réfraction diminuent

constamment à mesure que la température s'élève, j'ai opéré dans une vaste étuve que j'ai fait chauffer progressivement jusqu'à 70 degrés. Pendant près de deux heures que je suis resté dans cette étuve, j'ai pris sans discontinuer les indices de plusieurs liquides à diverses températures, et pour épargner le temps je notais seulement pour chaque substance sa déviation minimum et sa température, me réservant de faire ensuite les calculs. Les liquides sur lesquels j'opérais étaient en couches très-minces dans de larges vases afin de pouvoir se mettre rapidement en équilibre de température avec l'air ambiant. Or j'ai toujours constaté : 1° que les indices diminuaient constamment à mesure que la température s'élevait ; 2° que les coefficients de dispersion diminuaient aussi à mesure que la température croissait. Cependant à l'égard de la dispersion il ne m'est pas permis de poser en principe général les résultats de mes observations ; j'ai fait trop peu d'expériences sur ce sujet, et quelques expérimentateurs assurent que les coefficients de dispersion tantôt croissent, tantôt diminuent, selon les substances, lorsque la température s'élève.

Je ne rendrai pas compte des variations considérables que j'ai observées dans les indices à cette haute température, parce qu'au moment où je fis ces observations je prenais, comme point de repère la bande verte du spectre. Ce serait manquer à l'unité de ce travail que d'y introduire des nombres n'ayant entre eux aucun rapport.

J'avouerai que la grande fatigue et les dangers résultant d'un séjour à telle température m'ont empêché de renouveler depuis cette expérience intéressante.

J'ai voulu rechercher au moyen de la méthode de Brewster si les indices de réfraction des métaux subissaient des va-

riations lorsqu'on changeait de température. Malheureusement, le polarimètre de Biot n'est pas un instrument assez sensible pour cette étude. Au cas, fort probable du reste, où la réfraction suivrait pour les corps solides les mêmes lois que pour les corps liquides, il en résulterait que leurs angles de polarisation subiraient aussi des changements avec la température. Peut-être, au moyen du procédé de Wollaston, pourrait-on vérifier ce fait curieux.

DES INDICES DE RÉFRACTION EN FONCTION DE DIVERSES TEMPÉRATURES.

Une problème intéressant à résoudre était celui-ci : Connaissant l'indice de réfraction d'une substance à une température $t°$, déterminer par le calcul l'indice qu'elle doit avoir à $t'°$.

En effet, veut-on s'assurer de la pureté d'une essence d'amandes amères par exemple? On sait qu'à 14° son indice devra être 1.5350 si elle est pure. Mais que l'opérateur expérimente à 19°, il trouvera 1.5313 si l'essence est bonne. Comment conclure, s'il ne peut reporter l'indice qu'il vient de trouver à la température où a été fait l'essai-type?

Pour arriver à la solution de cette question, j'ai eu recours à la formule du pouvoir réfringent

$$P = \frac{n^2 - 1}{d}.$$

A quelque température que l'on opère, la valeur de P étant constante, seuls n et d éprouveront des variations. Pour une

température t'° j'aurai donc

$$P = \frac{n'^2 - 1}{d'}.$$

Les deux valeurs de P étant égales on peut poser

$$\frac{n'^2 - 1}{d'} = \frac{n^2 - 1}{d};$$

d'où

$$n'^2 - 1 = \frac{(n - 1)d'}{d}$$

et

$$n' = \sqrt{1 + \frac{(n^2 - 1)d'}{d}}.$$

C'est-à-dire que connaissant l'indice n et la densité d d'une substance, au moyen de cette formule on obtiendra l'indice n' de cette substance correspondant à une température t'°. Cependant cette équation contient encore une inconnue d'. Pour obtenir sa valeur, il suffit de chauffer ou de refroidir la substance par les moyens ordinaires et de prendre alors sa densité. Mais, dira-t-on peut-être, pourquoi, si l'on veut obtenir l'indice à la température t'°, ne pas chauffer le liquide à cette température, l'introduire dans le prisme et prendre l'indice? Deux motifs s'opposent à cette façon d'agir : 1° La quantité de liquide introduite dans le prisme étant fort minime se refroidit si rapidement que, quelque célérité que l'on apporte à la détermination de l'angle de déviation minimum, la température du liquide n'est plus la même à la fin de l'opération qu'au commencement. Pour avoir une

idée de la rapidité de cet abaissement de température, il suffit de remplir le prisme d'un liquide chauffé à quelques degrés de la température ambiante, et de prendre rapidement l'angle minimum. Quelques secondes seulement après, cet angle a changé de valeur. Alors même que l'on chauffe le prisme en même temps que le liquide, on n'obtient pas des résultats exempts de tous reproches.

2° Dans la détermination des indices, il faut, comme il a été dit plus haut, tenir compte de la température de l'air ambiant. Pour agir dans de bonnes conditions, il faut que l'air et la substance soient à une même température. Si l'air étant à t° on chauffe un liquide à t'° et que l'on prenne son indice, on se trouve en dehors des conditions normales, et l'on n'arrive qu'à un résultat erroné. L'erreur sera très-faible il est vrai, pour une différence de peu de degrés, peut-être même négligeable en raison du faible indice de réfraction de l'air. Cependant je ne saurais m'empêcher de blâmer ce mode de faire, car j'ai toujours pensé que dans la forme ainsi que dans le résulat, il faut sans cesse tendre à la perfection, et que les méthodes et formules empiriques ne deviennent supportables qu'alors seulement qu'on ne peut s'en passer.

Il serait à désirer que désormais, à côté des indices de réfraction des substances, on notât leurs densités pour la température à laquelle on aurait opéré. Si je n'ai pas agi de la sorte, c'est que je n'ai compris l'importance de ce fait qu'au moment de livrer à l'École le résultat de mes travaux.

III

Applications des indices de réfraction à la chimie et à la pharmacie.

De toutes les sciences que l'on puisse invoquer alors qu'il s'agit de constater l'identité ou la pureté d'une substance, celle qui tient le premier rang c'est assurément la chimie. Au moyen des réactifs chimiques, soit en étudiant les propriétés d'un corps, soit en dissociant ses éléments, on arrive à en déterminer la nature. Cependant, dans l'état actuel de nos connaissances, la chimie est encore inhabile à résoudre certains problèmes. Les huiles fixes, les huiles volatiles, quelques substances neutres isomères telles que la caféine, la théine, la guaranine, la théobromine (*), bien d'autres encore, traitées par les mêmes réactifs, présentent presque les mêmes caractères. De là la grande difficulté que l'on éprouve à constater la pureté soit d'une huile, soit d'une essence, ou sa sophistication par mélange avec une autre matière analogue d'un prix moins élevé. Et si l'on considère, parmi tous les produits qui se trouvent dans le commerce, le petit nombre de ceux qui ont le privilége de n'être jamais falsifiés, on est

(*) Ces quatre substances ayant jusqu'ici présenté les mêmes caractères chimiques sont généralement considérées comme un seul et même principe immédiat produit par diverses plantes. Il serait intéressant d'étudier leurs propriétés optiques sous le rapport de la réfraction et de la polarisation.

conduit à penser que ces hommes, pauvres de conscience et d'honneur, si ingénieux à frauder toutes les denrées qui passent par leurs mains, ne respectent guère des substances dont la sophistication est si difficile à prouver.

Il était donc d'une haute importance, la chimie n'étant pas reconnue suffisante pour élucider certaines questions, de lui adjoindre quelque autre auxiliaire. La connaissance des densités aide dans quelques circonstances ; mais on fit surtout un grand pas le jour où l'on appliqua à l'examen de certaines substances l'étude de leur pouvoir rotatoire. Cependant, comme je l'indiquerai plus loin, ces propriétés ne suffisent souvent pas pour bien caractériser un corps.

Dans le cours des travaux pratiques de 1862, M. Buignet, en signalant quelques problèmes sur les indices de réfraction, a indiqué la marche générale qu'il convient de suivre lorsqu'on veut appliquer cette partie de la physique à l'analyse quantitative de deux liquides qui se mêlent sans se combiner. J'ai trouvé, en effet, en me conformant à ces indications, que l'indice du mélange était proportionnel aux quantités de chaque composant, mais à une condition toutefois, c'est que ces quantités seraient évaluées en *volumes* et non en *poids*.

De l'indice de réfraction d'un corps on ne pourra jamais, il est vrai, conclure que ce corps est pur, parce qu'il pourra bien avoir été mélangé avec d'autres matières ayant même indice que lui ; mais au contraire, lorsque cet indice ne sera pas celui qu'il doit être, on pourra toujours certifier que ce produit n'est pas pur, et ce fait seul est déjà d'une grande importance. Souvent même il sera possible d'aller plus loin, de déterminer quantitativement la fraude.

Je prends un exemple : à 14° l'indice de réfraction de

l'essence de térébenthine est. 1.4703,
celui de l'essence de cannelle de Chine est.. . . 1.5864.
Si l'on fait un mélange des essences de térébenthine et de cannelle, on trouvera un indice qui ne sera ni celui de la première substance ni celui de la seconde; sa valeur sera entre 1.4703 et 1.5864.

M. Buignet est le premier qui ait pensé à utiliser les indices de réfraction comme moyen d'analyse qualitative et quantitative. Il a ainsi ouvert un champ vaste et nouveau aux applications de l'optique à la chimie et à la pharmacie. Éclairé de ses conseils, je n'ai pas craint de m'engager dans cette voie en mettant à profit, dans l'intérêt même de mes recherches, les découvertes récentes de MM. Bunsen et Kirchoff.

Soit n l'indice d'un liquide, n' celui d'un second, n'' celui du mélange; si l'on vient à mêler ces deux liquides à volumes égaux, l'indice du mélange sera

$$n'' = \frac{n + n'}{2}.$$

Si l'on met trois parties du premier et deux parties du second, on aura

$$n'' = \frac{3n}{5} + \frac{2n'}{5} = \frac{3n + 2n'.}{5}.$$

Si donc on a un mélange de deux liquides et que l'on veuille déterminer la quantité proportionnelle en volume de chacun d'eux, on y arrivera facilement au moyen d'une formule bien simple.

Soient :

x et $x' =$ les volumes proportionnels de chacun des liquides,
$n =$ l'indice d'un liquide,
$n' =$ l'indice de l'autre liquide,
$n'' =$ l'indice du mélange.

On a

$$x + x' = 1\,;$$

d'où

$$x' = 1 - x,$$

mais

$$xn + x'n' = n''.$$

Remplaçant x' par sa valeur $1 - x$, on obtient

$$xn + n'(1 - x) = n''\,;$$

d'où

$$x(n - n') = n'' - n'$$

et

$$x = \frac{n'' - n'}{n - n'}.$$

x représentera, en centièmes et en volume, la quantité dans le mélange du liquide dont l'indice était n. Par soustraction on obtient la quantité proportionnelle du second liquide.

Je m'appuierai sur une expérience. J'ai intimement mélangé 1 volume d'eau et 6 volumes de glycérine blanche,

Indice de la glycérine. . . $= 1.4591 = n$
— de l'eau. . . . . . $= 1.3334 = n'$
— de mélange. . . . $= 1.4393 = n''$.

J'ai recherché si au moyen de la formule $x = \frac{n'' - n'}{n - n'}$ je retrouverais des quantités que j'avais prises de chaque liquide. Appliquant cette formule j'eus

$$x = \frac{1.4393 = 1.3334}{1.4591 - 1.3334} = \frac{0.1059}{0.1257} = 0.84.$$

Je devais obtenir 0.85. Peut-être même, comme j'opérais sur quelques centimètres cubes seulement de liquides, ai-je mis quelques gouttes de trop de l'un de ces liquides.

Quoi qu'il en soit, par cette méthode on peut arriver à déterminer avec une assez grande précision les quantités proportionnelles de deux liquides constituant un mélange, lorsque ces deux substances ont des indices de réfraction assez différents l'un de l'autre.

HUILES VOLATILES.

S'il est une classe de substances où la chimie ait été jusqu'ici complétement inapte à prononcer lorsqu'il s'agit de déceler des sophistications, c'est assurément la grande classe des huiles volatiles. Jusqu'à ces dernières années, seules les propriétés organoleptiques des essences étaient consultées et décidaient en dernier ressort de leur pureté. Puis l'emploi de l'aréomètre put dans certains cas trop rares jeter quelque lumière sur cette question. Le premier pas était

fait, il s'agissait de demander à la physique ce que la chimie ne semblait pas pouvoir accorder. La polarisation circulaire, lorsqu'on l'appliqua à l'étude des huiles essentielles, apporta un large tribut à la solution du problème. Leurs pouvoirs rotatoires divers en sens et en intensité dotèrent la plupart des essences de caractères assez bien tranchés.

A la seule inspection de leur pouvoir rotatoire, il n'est cependant pas toujours possible de se prononcer ainsi que l'a démontré M. Buignet. D'abord, parce que plusieurs essences ont le même pouvoir rotatoire ou à peu près ; ensuite, parce que dans quelques essences, comme dans celle de térébenthine, ce pouvoir varie selon la provenance de la substance, et enfin parce que certaines huiles volatiles, et entre autres celles d'amandes amères, de girofles, de cannelle de Chine sont complétement inactives.

Ayant déterminé avec soin les indices de réfraction de plusieurs essences, je reconnus que cette application pourrait rendre de grands services, et que, aidée par la polarisation circulaire, elle pourrait suffire dans la majorité des cas.

Voici le tableau des résultats que j'ai obtenus pour une température de 14°.

Huile volatile	de cannelle de Chine. . . .	1.5864
—	d'anis.	1.5493
—	d'amandes amères.	1.5350
—	de girofles.	1.5317
—	d'oranges douces.	1.4907
—	de citrons.	1.4783
—	de verveine.	1.4775
—	de thym.	1.4747
—	de Portugal.	1.4739
—	de petit-grain.	1.4735

Huile volatile	de géranium rose.	1.4715
—	de térébenthine.	1.4714
—	de macis.	1.4713
—	de cédrat.	1.4699
—	de néroli (pétales).	1.4693
—	de menthe.	1.4691
—	de rose (Constantinople). . .	1.4687
—	de romarin.	1.4672
—	de bergamotte.	1.4650
—	de lavande.	1.4616

Les huiles volatiles ne présentent pas entre elles de bien grandes différences quant à leurs indices de réfraction ; mais si l'on se reporte à l'extrême sensibilité de l'appareil qui sert à les déterminer, on conçoit qu'il est possible et même facile dans bien des cas de constater la pureté ou la sophistication de ces matières.

Quelques essences ont des indices fort rapprochés les uns des autres. Ainsi :

Essence	de Portugal.	$n = 1.4739$
—	de petit-grain.	$n = 1.4735$

Il serait presque impossible par la réfraction de constater le mélange de ces deux essences ; mais en consultant leurs pouvoirs rotatoires (*), on trouve

Essence	de Portugal.	$[\alpha]j = + 105°.20'$
—	de petit-grain.	$[\alpha]j = + 20°.47'$.

(*) Des applications de la physique à la chimie et à la pharmacie, par M. Buignet (*Journal de Pharmacie*, t. XL, pages 262 et 263).

Leur mélange devient donc facile à saisir. Comme exemple de semblables différences je citerai encore les suivants :

Essence de cédrat. . .	$n = 1.4699$	$[\alpha]j = + 88°.88$
— de néroli. . .	$n = 1.4693$	$[\alpha]j = + 10°.25$.

D'autre part, si l'on voulait consulter seulement les pouvoirs rotatoires, on se trouverait souvent embarrassé, plusieurs essences possédant quelquefois au même degré cette propriété. Mais si dans ce cas les indices de réfraction ne sont pas les mêmes, on pourra mettre à profit leurs différences. Ainsi :

Essence de petit-grain	$[\alpha]j = 20.47$. . . .	$n = 1.4735$
— de bergamotte	$[\alpha]j = 18.45$. . . .	$n = 1.4650$.
Essence de cédrat	$[\alpha]j = 88.88$. . . .	$n = 1.4699$
— de citron	$[\alpha]i = 87.05$. . . .	$n = 1.4783$.

Dans le commerce, l'essence d'amandes amères est souvent falsifiée par la mirbane; plusieurs moyens ont été proposés pour découvrir cette fraude. Aucun d'eux ne donne des résultats bien précis, surtout s'il s'agit d'une analyse quantitative. Par l'inspection de l'indice de réfraction, on arrive facilement et sûrement au but que l'on se propose.

Essence d'amandes amères.	$n = 1.5315$	à 19°
— de mirbane.	$n = 1.5530$	à 19°.

ce qui constitue entre les deux indices une différence de 0,0215. Un dixième de mirbane ajouté à l'essence d'amandes amères élève son indice à 1,5337, ce qui donne encore une

différence de 0,0022, quantité si bien appréciable qu'on ne saurait se méprendre sur la fraude. Et, du reste, ceux qui pratiquent ce mélange ne sont pas d'ordinaire aussi sobres de mirbane.

Il n'est pas rare de trouver des huiles volatiles falsifiées par l'alcool. L'indice des alcools du commerce est environ 1,365. Je ne connais pas une essence dont l'indice ne soit de beaucoup plus fort.

L'essence de girofles est, dit-on, quelquefois mélangée avec des huiles fixes. L'indice de l'essence est bien plus considérable que celui des huiles fixes, et la présence d'un vingtième de ces huiles serait facilement appréciable.

L'essence de lavande est souvent falsifiée par l'essence de térébenthine. Il y a entre leurs indices une différence de 0,0098. La présence d'un dixième d'essence de térébenthine pourra donc être découverte.

Je pourrais citer bien des cas encore où la falsification des huiles volatiles peut être dévoilée au moyen des indices de réfraction ; mais dans ce court travail, prélude de recherches que je me propose de continuer, j'ai seulement voulu, en suivant la voie tracée par notre professeur, appeler l'attention sur une méthode utile, et montrer de nouveau le parti qu'on en pouvait tirer.

Les huiles essentielles par leur contact avec l'oxygène de l'air sont susceptibles d'altérations d'autant plus rapides qu'elles sont davantage exposées à la lumière solaire. Il se forme alors une sorte de matière résineuse qui épaissit l'huile et la colore. J'ai conservé les essences dont j'ai déterminé les indices, afin de suivre avec le prisme le cours de leurs transformations chimiques. Je ne serais nullement surpris que leurs indices restassent constants. Je m'appuierai sur un

fait consigné dans le travail précédemment cité (*). M. Buignet s'exprime ainsi en parlant du baume de copahu : « De « même que pour l'essence de térébenthine, son pouvoir ro« tatoire est variable d'une espèce à l'autre. Mais en compa« rant l'indice de réfraction des divers baumes de copahu du « commerce, je n'ai pas trouvé les mêmes variations. » Et il en est de même, ajoute-t-il, des diverses espèces d'huiles de ricin. Or, ce qui constitue les différences de composition dans les diverses espèces de baume de copahu, ce sont les proportions variables de résine et d'huile volatile. Que ces proportions varient et que l'indice reste immuable, cela semble signifier que dans le baume de copahu l'essence et la résine ont le même indice de réfraction. Qu'y aurait-il de surprenant qu'il en fût ainsi pour les huiles essentielles? J'ose espérer, du reste, que l'École voudra bien accueillir les résultats des observations que je ferai par la suite sur ce sujet.

Je crois utile de rappeler que je détermine les indices de réfraction en fonction de la raie D du sodium. Que l'on ne s'étonne donc pas si mes résultats ne concordent pas avec ceux de plusieurs expérimentateurs qui, d'ordinaire, prenaient pour point de repère quelque autre partie du spectre.

HUILES FIXES.

Jusqu'au dix-neuvième siècle, la science s'était vue incapable de constater la pureté ou l'adultération des huiles fixes.

(*) Application de la physique à la solution de quelques problèmes de chimie et de pharmacie, pag. 64, et *Journal de Pharmacie*, XL, 335 et 336.

Depuis, plusieurs réactifs ont été préconisés. L'acide hyponitrique, l'ammoniaque, le chlore, l'acide sulfurique, etc., et tout récemment l'eau oxygénée, ont donné pour chaque espèce d'huile des caractères quelquefois asez bien tranchés. L'eau oxygénée surtout a fourni de bons résultats; et si l'on emploie simultanément ces divers réactifs, il est presque impossible qu'on n'arrive pas à pouvoir décider si une huile est pure ou mélangée avec une autre espèce d'huile.

Ces réactions sont fondées soit sur le temps employé à la solidification de l'huile, soit sur la coloration qui se produit.

L'ensemble de ces réactions donne le moyen de faire assez exactement l'analyse qualitative d'une huile fixe, mais ne saurait constituer une méthode d'analyse quantitative.

Bien que les indices de réfraction des huiles fixes se trouvent souvent assez rapprochés les uns des autres, dans bien des circonstances, cependant, ils pourront être consultés avec avantage comme moyen d'analyse qualitative et quantitative. Dans ce dernier cas spécialement, bien qu'il ne soit applicable que pour quelques huiles ayant des indices assez différents, ce procédé aura du moins le mérite d'être le seul qui puisse conduire à des résultats précis.

Voici l'exposé des résultats que j'ai obtenus en opérant à une température de 21° centigrades.

Baume de copahu.	1.5079
Huile de lin.	1.4787
— de ricins.	1.4775
— de foie de morue.	1.4763
— d'œillette.	1.4755
— de noix.	1.4751

Huile de chènevis.	1.4741
— de baleine.	1.4733
— de colza.	1.4709
— de sésame.	1.4703
— d'amandes amères.	1.4699
— d'amandes douces.	1.4697
— d'arachide.	1.4695
— d'olive.	1.4671

La différence entre les deux extrêmes de cette série est de 0.0408; nombre assez faible par lui-même, mais qui, en raison de la grande sensibilité du procédé, a cependant sa valeur.

Dans le commerce, le baume de copahu est souvent falsifié par l'huile de ricins. Cette fraude est très-difficile à constater par les moyens chimiques puisque l'huile de ricins est soluble dans l'alcool aussi bien que le baume de copahu. Mais la réfraction offre un moyen facile de découvrir la sophistication. A 21° l'indice du baume de copahu est 1.5079. S'il contient seulement un dixième d'huile de ricins, son indice tombe à 1.5048. Ce fait avait déjà été signalé par M. Buignet; si je le rappelle ici, c'est qu'en employant la raie D, on possède une méthode très-sensible pour l'analyse si importante des baumes de copahu.

L'huile d'olive contient quelquefois des quantités considérables d'autres huiles à plus bas prix, le plus souvent de l'huile d'œillette. Les indices de ces deux huiles présentent une différence de 0.0084, ce qui permet d'apprécier la présence d'un cinquième d'huile d'œillette.

Les huiles de colza, de sésame, de noix et d'arachide qui servent aussi à falsifier l'huile d'olive, s'en distinguent par leurs indices de réfraction plus élevés.

On a trouvé des huiles dites de chènevis renfermant jusqu'à 80 pour 100 d'huile de lin. Cette fraude est aisément reconnue par le goniomètre.

On peut sans peine constater la présence d'un cinquième d'huile d'œillette dans celle d'amandes douces, la différence entre leurs indices étant 0.0058.

Par le même procédé, l'huile de foie de morue peut être distinguée de l'huile de baleine.

La température venant à s'élever, il arrive souvent que les différences qui existent entre diverses huiles se trouvent augmentées, toutes les huiles n'ayant pas le même coefficient de dilatation.

Je citerai seulement quelques faits :

	21°	16°
Huile de foie de morue. . .	$n = 1.4763$. . .	1.4795
— d'œillette.	$n = 1.4755$. . .	1.4775
— de noix.	$n = 1.4751$. . .	1.4775
— de colza.	$n = 1.4709$. . .	1.4743
— d'amandes douces. . .	$n = 1.4697$. . .	1.4721

Pour cinq degrés seulement d'élévation de température, on voit dans les indices des différences sensibles se traduisant sur le chiffre des millièmes. A 16° les huiles de noix ou d'œillettes ont un même indice ; mais la divergence, bien que faible, est déjà manifeste à 21°, elle se trouve de 0.0004.

Ce fait a son importance en ce sens que souvent deux huiles qui ne sauraient être distinguées l'une de l'autre à une basse température pourront l'être si l'on opère à une température plus élevée. Il est inutile d'ajouter que cette divergence dans les indices n'est pas spéciale aux huiles, qu'elle a

lieu au contraire pour tous les corps ne possédant pas un même coefficient de dilatation.

La polarisation circulaire ne peut être d'aucun usage dans l'étude des huiles fixes, car ces substances n'exercent aucune influence sur la lumière polarisée, à part un très-petit nombre d'huiles fixes qui dévient d'une manière extrêmement faible le plan de polarisation de la lumière.

ALCALOÏDES.

J'ai recherché si par l'étude de leur réfraction il serait possible de constater la pureté et la nature des alcaloïdes. A mon grand regret, je ne suis pas arrivé à des résultats satisfaisants, presque tous, du moins ceux que j'ai examinés, présentant une grande analogie dans leurs indices de réfraction.

J'ai étudié la quinine, la cinchonine, la morphine, l'aconitine, la strychnine, la brucine, la vératrine, la solanine, la delphine et quelques-uns de leurs sels. J'opérais toujours sur 0gr.50 de ces alcaloïdes que je faisais dissoudre dans un volume connu de liquide, et les différences présentées par ces substances n'ont jamais dépassé trois millièmes alors que l'écart était le plus grand.

J'ai opéré de deux façons : d'abord en dissolvant les alcaloïdes dans de l'eau acidulée, puis en les traitant chacun par un dissolvant approprié qui ne les transformait pas en sels. Dans les deux cas, j'ai toujours obtenu les mêmes résultats négatifs.

Les sulfates de quinine et de cinchonine, par exemple, ont presque le même indice. J'ai fait une solution de 1 gramme

de chacun de ces sels dans 10 centimètres cubes de la même eau acidulée.

Eau acidulée.	$n = 1.3423$
Solution de sulfate de quinine	$n = 1.3613$
Solution de sulfate de cinchonine. . . .	$n = 1.3620$.

Il est donc bien difficile de distinguer ces deux sels par leur réfraction.

Si la réfraction ne peut généralement pas venir au secours de la chimie dans l'étude des alcaloïdes, il est une autre branche de la physique qui, dans ce cas, peut être appliquée avec avantage, je veux parler de la polarisation circulaire. M. Bouchardat, dans le remarquable travail qu'il a fait sur ce sujet (*), a montré que les alcaloïdes sont pour la plupart doués d'un pouvoir rotatoire considérable, différent pour chacun d'eux, soit par le sens, soit par l'intensité; et par de nombreuses expériences il a prouvé que cette propriété pouvait, dans bien des cas, être mise à profit pour l'étude de ces substances.

CHLOROFORME.

Le chloroforme peut contenir de l'alcool et de l'éther. La présence de ces corps peut être constatée au moyen du prisme. En effet à 22°

Chloroforme.	$n = 1.4450$
Éther sulfurique.	$n = 1.3542$
Alcool ordinaire, environ.	$n = 1.365$

(*) *Annales de physique et de chimie*, 3e série, t. IX, p. 213.

Pour faire par la réfraction l'analyse quantitative de ces corps, il faudrait d'abord s'assurer que le chloroforme à essayer ne contiendrait que de l'alcool ou que de l'éther et non un mélange des deux, car dans ce cas l'analyse qualitative pourrait être exacte, mais l'analyse quantitative serait fautive puisque l'alcool et l'éther n'ont pas le même indice.

Il est inutile d'ajouter que la présence de l'alcool dans l'éther est facile à constater puisque leurs indices sont différents.

MÉLANGES ET COMBINAISONS.

Combien de fois n'a-t-on pas soulevé cette question : tel liquide versé dans tel autre produit-il simple mélange, c'est-à-dire juxtaposition de molécules hétérogènes, ou bien y a-t-il combinaison chimique, c'est-à-dire alliance intime de plusieurs molécules hétérogènes ne formant plus qu'une seule molécule complexe? Pour arriver à la solution de ces problèmes si difficiles à résoudre, on a eu recours au densimètre, au thermomètre, aux distillations partielles ; moyens peu sensibles, employés faute de meilleurs, et qui, le plus souvent, n'ont pu donner de résultats précis.

Lorsque deux substances se mélangent sans combinaison, l'indice du mélange est proportionnel aux indices et aux volumes des composants ; dans le cas de combinaison, au contraire, la loi de proportionnalité n'existe plus, et l'indice est plus fort que celui indiqué par le calcul. Etablie par la théorie, et vérifiée par les expériences d'Arago, Dubourg et Petit sur les gaz, cette loi s'applique également aux liquides ainsi que j'ai pu le constater. Je ne citerai qu'une expérience.

1° J'ai pris un volume d'alcool absolu et deux volumes d'eau ; je les ai bien mêlés, et après quelques instants j'ai pris l'indice du liquide :

Eau.	$n = 1.3336$
Alcool.	$n = 1.3621$
Mélange A.	$n = 1.3529$

Par le calcul j'obtenais mélange A $n = 1,3431$
Différence entre le calcul et l'observation $= 0,0098$.

Il y a donc eu véritable combinaison.

2° J'ai mêlé un volume du mélange A avec un volume d'eau.

Eau.	$n = 1.3336$
1er mélange A.	$n = 1.3529$
2e mélange B.	$n = 1.3433$
Mélange B par calcul.	$n = 1.33835$

Il s'était donc formé encore une combinaison chimique.

3° J'ai mêlé un volume du mélange B avec un volume d'eau.

Eau.	$n = 1.3336$
2e Mélange B.	$n = 1.3433$
3e Mélange C.	$n = 1.3382$
Mélange C par calcul.	$n = 1.3384$

Cette différence de 0,0002 est insignifiante. Il s'ensuit donc que dans le mélange B l'alcool s'était combiné à l'eau à saturation pour former un liquide inapte à se combiner de nouveau à l'eau, mais susceptible de s'y mêler. Le mé-

lange C est donc constitué par une combinaison définie d'alcool et d'eau dissoute dans l'eau si l'on peut s'exprimer ainsi.

En variant les modes d'expérience on pourra décider dans quels cas il y a combinaison, dans quels cas il y a simple mélange, et dans quelles proportions un liquide est susceptible de se combiner à un autre.

J'ai fait sur ce sujet quelques études trop incomplètes encore pour que je me permette de les exposer ici, mais qui offrent assez d'intérêt pour m'engager à les continuer.



FIN.

Paris. — Imprimé par E. Thunot et Ce, 26, rue Racine.

